

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-185737

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月9日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/04

H 0 1 M 4/04

Z

B 0 5 D 3/00

B 0 5 D 3/00

G

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

B

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数27 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-265972

(22) 出願日 平成10年(1998) 9月21日

(31) 優先権主張番号 2 2 2 3 3 6 4

(32) 優先日 1997年12月3日

(33) 優先権主張国 カナダ (CA)

(71) 出願人 393000537

エヌイーシーモリエナジー (カナダ) リミ  
テッド

カナダ国 プリティッシュコロンビア州

メープルリッジ市 スチュワート クレッ

セント 20000番地

(72) 発明者 ジャン ナエス ライマーズ

カナダ プリティッシュコロンビア州 メ

ープルリッジ 122アベニュー 21523

(72) 発明者 真鍋 明義

神奈川県横浜市青葉区榎が丘14-5-703

(74) 代理人 弁理士 米澤 明 (外7名)

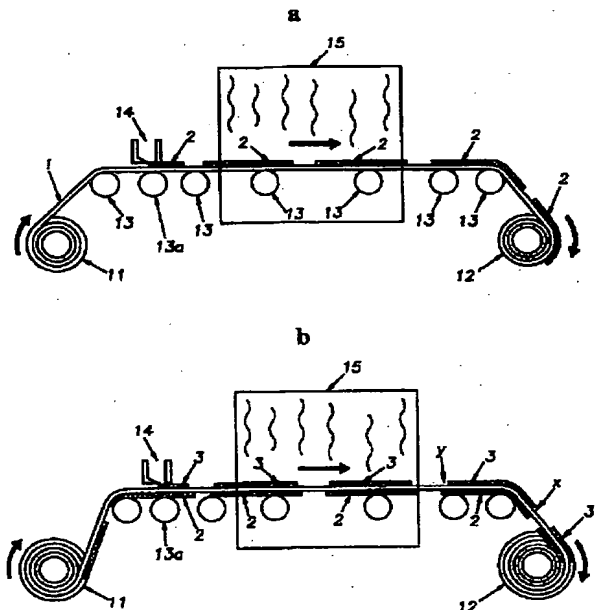
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カレンダー処理した両面セグメント被覆連続ウェブ

(57) 【要約】

【課題】 カレンダー処理した両面セグメント被覆したウェブの破損を防止したウェブの製造方法を提供する。

【解決手段】 カレンダー処理した両面セグメント被覆ウェブを対象とする改良構成および製造方法を開示する。ウェブの一方の面のセグメント被膜の前縁部及び／又は後縁部を他方の面のそれらと食違って位置させることによって、破断の発生を始めとするウェブの破損を抑制できる。さらに、カレンダー装置の振動や磨耗も抑制できる。本発明は、再充電可能な非水系リチウムイオン電池の電極などの強くカレンダー処理したウェブに特に有用である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 各セグメント被膜がウェブ方向に対して横断方向に前縁部と後縁部をもち、ウェブ第1面のセグメント被膜がウェブ第2面のセグメント被膜に長手方向に一直線上に並べて、第1面セグメント被膜の前縁部および後縁部がそれぞれ第2面の前縁部および後縁部に近接するようにウェブ両面にセグメントを繰り返し塗布する工程と、カレンダーロール間でセグメント被覆ウェブをカレンダー処理して、カレンダー処理時に、被覆セグメントが前縁部でカレンダーロールに進入するようにウェブを配向する工程とを有するカレンダー処理した両面セグメント被覆連続ウェブの製造方法において、カレンダー処理時、ウェブ各面のセグメント被膜にカレンダーロールが段階的に係合またはこのセグメント被膜から段階的に脱離するのに十分な量で、第1面のセグメント被膜の前縁部および後縁部の少なくとも一方を第2面のセグメント被膜の対応する前縁部および後縁部から食違て形成したことを特徴とするカレンダー処理した両面セグメント被覆連続ウェブの製造方法。

【請求項2】 第1面セグメント被膜の後縁部を第2面セグメント被膜の対応する後縁部から所定量だけ食違て位置させることを特徴とする請求項1記載のカレンダー処理した両面セグメント被覆連続ウェブの製造方法。

【請求項3】 第1面セグメント被膜の前縁部および後縁部を第2面セグメント被膜の対応する前縁部および後縁部から所定量だけ食違て位置させることを特徴とする請求項2記載のカレンダー処理した両面セグメント被覆連続ウェブの製造方法。

【請求項4】 第2面前縁部および第2面後縁部の両者で第1面セグメント被膜を第2面セグメント被膜に重ねることによって、第1面被膜の前縁部および後縁部に直接対向する領域において、ウェブの第2面を未被覆状態におくことを特徴とする請求項3記載のカレンダー処理した両面セグメント被覆連続ウェブの製造方法。

【請求項5】 塗布工程が、まず、水平型セグメントコーター装置を使用してウェブ第1面に第1面セグメント被膜を塗布する工程、ウェブを反転する工程、および最後に、同じ水平型セグメントコーター装置を使用して、ウェブ第2面に第2面セグメント被膜を塗布する工程を有することを特徴とする請求項4記載のカレンダー処理した両面セグメント被覆連続ウェブの製造方法。

【請求項6】 ウェブが薄い金属箔であることを特徴とする請求項1記載のカレンダー処理した両面セグメント被覆連続ウェブの製造方法。

【請求項7】 ウェブが銅箔またはアルミニウム箔であることを特徴とする請求項6記載のカレンダー処理した両面セグメント被覆連続ウェブの製造方法。

【請求項8】 箔厚が25 $\mu$ m未満であることを特徴とする請求項7記載のカレンダー処理した両面セグメント

被覆連続ウェブの製造方法。

【請求項9】 食違い量が1mm以上であることを特徴とする請求項1記載のカレンダー処理した両面セグメント被覆連続ウェブの製造方法。

【請求項10】 食違い量が2mm以上であることを特徴とする請求項9記載のカレンダー処理した両面セグメント被覆連続ウェブの製造方法。

【請求項11】 セグメント被膜が電氣的に活性な粉末からなることを特徴とする請求項1記載のカレンダー処理した両面セグメント被覆連続ウェブの製造方法。

【請求項12】 セグメント被膜の多孔率が35%未満であることを特徴とする請求項11記載のカレンダー処理した両面セグメント被覆連続ウェブの製造方法。

【請求項13】 粉末の粒径が10 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項11記載のカレンダー処理した両面セグメント被覆連続ウェブの製造方法。

【請求項14】 セグメント被膜厚が100 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項13記載のカレンダー処理した両面セグメント被覆連続ウェブの製造方法。

【請求項15】 粉末がリチウムイオン電池電極材であることを特徴とする請求項11記載のカレンダー処理した両面セグメント被覆連続ウェブの製造方法。

【請求項16】 ウェブの両面にセグメント被膜を繰り返し塗布した、カレンダー処理した両面セグメント被覆連続ウェブにおいて、各セグメント被膜がウェブ方向に対して横断方向に前縁部および後縁部を有し、ウェブ第2面のセグメント被膜に対してウェブ第1面のセグメント被膜を長手方向に一直線上に位置することによって、第1面セグメント被膜の前縁部および後縁部をそれぞれ第2面セグメント被膜の前縁部および後縁部に近接させ、第1面セグメント被膜の前縁部および後縁部の少なくとも一方を第2面セグメント被膜の対応する前縁部および後縁部から少なくとも1mm食違て位置させることを特徴とするカレンダー処理した両面セグメント被覆連続ウェブ。

【請求項17】 第1面セグメント被膜の前縁部および後縁部の両者を第2面セグメント被膜の対応する前縁部および後縁部から少なくとも1mm食違て位置させることを特徴とする請求項16記載のカレンダー処理した両面セグメント被覆連続ウェブ。

【請求項18】 第1面セグメント被膜を第2面前縁部および後縁部の両者において第2面セグメント被膜に重ねることによって、第1面被膜の前縁部および後縁部に直接対向する領域においてウェブの第2面を未被覆状態におくことを特徴とする請求項17記載のカレンダー処理した両面セグメント被覆連続ウェブ。

【請求項19】 第1面セグメント被膜の前縁部および後縁部の少なくとも一方を第2面セグメント被膜の対応する前縁部および後縁部から少なくとも2mm食違て位置させることを特徴とする請求項16記載のカレンダー

一処理した両面セグメント被覆連続ウェブ。

【請求項20】 ウェブが薄い金属箔であることを特徴とする請求項16記載のカレンダー処理した両面セグメント被覆連続ウェブ。

【請求項21】 ウェブが銅箔またはアルミニウム箔であることを特徴とする請求項20記載のカレンダー処理した両面セグメント被覆連続ウェブ。

【請求項22】 箔厚が25 $\mu$ m未満であることを特徴とする請求項21記載のカレンダー処理した両面セグメント被覆連続ウェブ。

【請求項23】 セグメント被膜が電氣的に活性な粉末からなることを特徴とする請求項16記載のカレンダー処理した両面セグメント被覆連続ウェブ。

【請求項24】 セグメント被膜の多孔率が約35%未満であることを特徴とする請求項23記載のカレンダー処理した両面セグメント被覆連続ウェブ。

【請求項25】 粉末の粒径が10 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項23記載のカレンダー処理した両面セグメント被覆連続ウェブ。

【請求項26】 セグメント被膜厚が100 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項25記載のカレンダー処理した両面セグメント被覆連続ウェブ。

【請求項27】 粉末がリチウムイオン電池電極材であることを特徴とする請求項23記載のカレンダー処理した両面セグメント被覆連続ウェブ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ウェブの両面にセグメントを被覆してから、カレンダー処理したセグメント被覆ウェブの構成および製造方法に関する。本発明は、特に、再充電可能な非水系リチウムイオン電池を対象とする、強いカレンダー処理を適用した、両面をセグメント被覆した電極の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】市販され、ごく普通に使用されている、連続ウェブ状の製品には、例えば、紙ロール、プラスチックフィルムなどがある。このようなウェブの場合、なんらかの方法で表面処理することが多い。例えば、粘着テープやオーディオテープなどと同様に、ウェブは各種の被覆を適用する基体として使用できる。大多数の連続ウェブ製品の場合、カレンダー処理して、平滑化する。場合によって、紙などのようにウェブ自体を平滑化することもある。カレンダー処理の代表例について説明すると、所望の圧縮量に従ってローラ間隙を設定した複数のカレンダーローラにウェブを送りこむ。一般に、多数のウェブ処理技術が利用でき、また産業上利用するために各種の装置が考案使用されている。この点については、ウェブ処理技術全体の詳しい説明があるD. Satas編“Web Processing and Converting Technology and Equi

pment”、Van Nostrand Reinhold社刊、1984年が参考になる。

【0003】市場へのリチウムイオン電池の導入とともに、ウェブ処理に関して新しい特殊技術分野が出現した。リチウムイオン電池は、多くの消費者エレクトロニクス分野、特にラップトップコンピュータや携帯電話における好ましい再充電可能な電源である。このような電池の利用開始年度はほぼ1991年頃である。リチウムイオン電池は、高いエネルギー密度(Wh/L)と高い使用電圧、代表的には約3.5ボルトが特徴である。これら電池に用いられる非水系電解質のイオン導電性が比較的低いため、無理のない放電率および再充電率を得るために、厚さが100 $\mu$ m程度の非常に薄い電極が一般に使用されている。これらの薄い電極は、例えば、適当な集電材に適当な活性電極物質を被覆することによってウェブの形で製造されている。

【0004】市販のリチウムイオン電池の従来の構成は、カナダ特許出願第2,147,578号(出願日:1995年4月21日)明細書(特開平8-295516号公報)や同第2,163,187号(出願日:1995年11月17日)明細書(特開平9-171840公報)などを始めとする多くの文献に記載されている。いずれも、可逆的なリチウム挿入に対して十分な容量をもつが、リチウム挿入ポテンシャルが相違する活性正極材および活性負極材には異なる2種類のリチウム挿入化合物を使用する。この場合、正極材としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのリチウム遷移金属酸化物を、そして負極材としては、コークス、黒鉛、硬質不規則炭素などの炭素質系化合物を使用するのが通常である。電池電解質には、各種のリチウム塩と非水系溶剤を組み合わせたものを使用する。

【0005】代表的な市販の電池は円筒形(4/3Aサイズ)や角柱形(直方体形)で、例えば、ジェリーロールと呼ばれることが多い螺旋巻き体を内部にもっている。ジェリーロールは、正極箔、負極箔、およびセパレータとして働く2枚の微孔性ポリオレフィンシートを有する薄い連続ウェブ成分を螺旋状に巻いたものである。正極箔および負極箔の両側に活性電極材を被覆する。

【0006】ジェリーロールの正極箔は、薄いアルミニウム箔ウェブ(厚さが10 $\mu$ m程度)に適当な粉末(粒径が約10 $\mu$ m)状正極材(例えば、 $\text{LiCoO}_2$ )、結合剤および導電性希釈剤の混合物を塗布することによって製造する。アルミニウム箔ウェブは、活性正極粉の機械的基体、即ち機械的支持体として作用するが、組み立てられた電池の集電体としても作用する。代表的な塗布例では、まず、結合剤を適当な液体担体に溶解する。次に、この溶液に加えて他の粉末状固体成分を使用し、スラリーを作成する。この後、粉末スラリーを正確に塗布するのに好適な被覆方法を使用して、基体箔に均一にスラリーを被覆した後、担体溶剤を蒸発除去する。

【0007】組み立てられた電池において最終的に巻き取るウェブ基体の量は通常最小限に抑えて、活性電極材が利用できる空間を最大限まで利用できるようにする。こうすれば、組み立てられた電池の重要な容量すべてを最大化できる。従って、取り扱いが実際の最も薄いウェブを使用できる。一般に、メーカーは、ジェリーロール螺旋巻き体内の片側を被覆した2枚の箔を背中合わせにして使用するよりはむしろ箔基体の両側を被覆して、組み立てられた電池内の基体の厚さを最小限に抑えている。

【0008】被覆後、正極箔をカレンダー処理し、多孔性の粉末状活性被膜を平滑化する。同じように、これによって、電池缶に充填できる活性電極材の量を最大限にすることができ、従って電池容量を最大化できる。また、望ましいことだが、カレンダー処理すると、被膜内の粒子間の電氣的接触を改善できるとともに、粒子間の接着性および被膜と箔との間の接着性も改善できる。従来のカレンダー処理の範囲は、電池性能というよりむしろ機械的要素によって制限されている。電池構成からみた場合、平滑化度が高いのが望ましいが、平滑化度が高くなると、ウェブ基体を取り扱えない程大きく歪む傾向がある。負極箔を製造する場合、上記と同様にすると、正極材の代わりに適当な負極粉末、黒鉛炭素などを使用し、そしてアルミニウムの代わりに通常薄い銅箔を使用する。

【0009】組み立てられた電池では、金属箔ウェブは集電体として働くので、ウェブに対してある種の電氣的接続が必要がある。例えば、可撓性の金属タブを各金属箔ウェブに溶接する。しかし、ウェブに到達できるようにするためには、被膜の一部を除去するか、あるいはある部分を被覆しないかのいずれかによってウェブの一部を露出する必要がある。後者が好ましいことが多い。というのは、次に被覆ウェブの一部を除去する必要がないからである。セグメント被覆装置は、連続被覆装置ほど迅速に被覆を実施できないが、ウェブの一部除去工程を省略できるならば、電池組み立ての全体として効率、そして確かに洗浄工程の効率が良くなる。

【0010】これを目的として、セグメント被覆装置が開発されている。この被覆装置を使用すると、リチウムイオン電池に使用する金属箔の両側にセグメント塗布できる。これらセグメント被覆装置を使用すると、セグメント被膜の厚さを狂いなく制御できるだけでなく、セグメント被膜の位置および縁部を狂いなく制御できるので、タブを取り付けるために、位置が合致した小さな未被覆部分を再現性高く被覆ウェブに形成できる。Mol i Energyを出願人とするカナダ特許出願第2, 093, 898号明細書およびソニーを出願人とする特開平1-184069号公報には、この種のセグメント被覆に好適な被覆装置が開示されている。

【0011】製造者はリチウムイオン電池電極の平滑度

をいっそう高くすることを試みているが、セグメント被膜に特有な問題が発生している。セグメント被膜、またはその縁部に不連続部があると、カレンダー処理時に、遷移部が突然発生する。このような遷移部が発生すると、カレンダーローラおよびウェブそれ自体に突然負荷が加わったり、あるいは負荷が突然取り除かれる場合がある。この結果、装置に“ノッキング”として知られている振動が発生したり、カレンダー装置が破損する。さらに、ウェブが破損する。特に、セグメントの後縁部で、ウェブが端部カレンダー処理時に裂ける。そして、ウェブの裂けがただちに明らかにならない場合でも、カレンダー処理による破損が発生すると、冷間加工の結果としての脆弱化などの箔の一体性が脆弱化し、これが電池の故障につながる恐れがある。

【0012】セグメント被膜の縁部では、被膜の厚さがバルク被覆セグメントよりもわずかに厚くなる。これら突起部が生じると、上記問題がさらに悪化する。このように、従来のセグメント被覆方法を使用すると、さもなければ連続被覆ウェブで実現できるカレンダー処理量が大幅に制限されることになる。従って、セグメント被覆に伴う装置の破損およびウェブの破損を最小限に抑えて、平滑度を大幅に改善できる手段を開発することが望まれている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、セグメント被覆したウェブのカレンダー装置において、ウェブの破損等を最小限に抑えた、平滑度を大幅に改善することができる装置を提供することを課題とするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、カレンダー処理した、両面セグメント被覆ウェブの改良構成および製造方法を含むものである。本発明による改良は、現在市販されている再充電可能な非水系リチウムイオン電池に使用される電極が実例である、強くカレンダー処理したウェブに特に有効である。カレンダー処理した、セグメント被覆連続ウェブの従来の製造方法は以下の工程を含む。ウェブ両面にセグメント被膜を繰り返して塗布して、ウェブ方向に対して横断方向にセグメント被膜が前縁部と後縁部とを持つようにすると共に、ウェブ第1面のセグメント被膜がウェブ第2面のセグメント被膜の長手方向に一直線上に位置するようにする。このように、第1面のセグメント被膜の前縁部および後縁部が、それぞれ第2面のセグメント被膜の前縁部および後縁部に近接する。次に、カレンダーロール間で被覆セグメントをカレンダー処理する。定義としては、被覆セグメントがカレンダーロール間に進入するのは前縁部と考えられる。このように、カレンダー処理時のウェブ方向により、どの縁部が前縁部であるか、後縁部であるかが決まる。

【0015】本発明の改良方法では、カレンダー処理

7  
時、ウェブ各面のセグメント被膜にカレンダーロールが段階的に係合またはこのセグメント被膜から段階的に脱離するのに十分な量で、第1面のセグメント被膜の前縁部および後縁部の少なくとも一方を第2面のセグメント被膜の対応する前縁部および後縁部から食違って位置させる。おそらく美感上は好ましくないが、縁部を食違って位置させると、ライン上のウェブ破断やリチウムイオン電池の使用時などにおけるウェブ使用時のウェブ破断を始めとするウェブ破損の恐れが小さくなる。さらに、カレンダー装置の振動や磨耗も減少する。

【0016】ウェブの破損やカレンダー装置の破損の多くは、カレンダーロールへの負荷が突然なくなった場合に、即ち、カレンダーロールが圧縮セグメント被膜の後縁部から外れた場合に発生するので、後縁部を食違って位置させることが特に有利である。すなわち、第2面セグメント被膜の対応する後縁部から第1面セグメント被膜を食違って位置させることが特に有利である。

【0017】大きな破損につながることは少ないが、破損は、カレンダーロールに突然負荷がかかった時にも、すなわち、カレンダーロールが圧縮されていない前縁部に係合した時にも発生する。この場合にも、前縁部を食違って位置させることが有利である。本発明の作用効果は、突起部がセグメント被膜の前縁部または後縁部に認められる場合に特に顕著になる。

【0018】今までのセグメント被膜塗布方法は、まず水平セグメントコーター装置を使用して、ウェブ第1面に第1面セグメント被膜を塗布し、ウェブを反転した後、最後に同じ水平セグメントコーター装置を使用して、ウェブ第2面に第2面セグメント被膜を塗布する工程で実施している。

【0019】一般的には、塗布セグメント被膜の厚さは、ウェブの下面がバックロールなどのある種の支持体に直接接触していると、きわめて正確であるが、既にセグメント被膜が下面に塗布されているウェブの場合、被覆されていない短い部分に最も接近しているところでは支持するのが難しい。従って、一般的には、より大きいか、あるいは後で塗布すべき第2セグメント被膜に重なるセグメント被膜を最初に塗布するのが有利である。この場合には、依然として第1面が下面になっているため、第2セグメント被膜縁部に最も接近した部分でウェブの下面を直接支持できる。従って、第2面の前縁部および後縁部の両縁部で第1面セグメント被膜を第2面セグメント被膜に重ねることによって、第1面被膜の前縁部および後縁部に直接対向する領域では、ウェブ第2面を未被覆状態におくのが好適である。本発明は、銅箔またはアルミニウム箔などの薄い金属箔ウェブに適用するのが特に好適である。これら箔の厚さは25  $\mu\text{m}$ 未満である。

【0020】セグメント被膜自体は、リチウムイオン電池電極材などとして使用されている電氣的に活性な粉末

からなる。本発明は、粒径が10  $\mu\text{m}$ 程度の粉末及び／又は厚さが100  $\mu\text{m}$ 程度のセグメント被膜に有利に適用できる。本発明の作用効果は、被覆ウェブを強くカレンダー処理して、多孔率が35%未満の被膜などの緻密な、多孔率の低い被膜を形成するときに最大になる。

10 【0021】本発明では、カレンダーロールに段階的に係合するか、あるいはカレンダーロールから段階的に脱離するのに有効な量で、第1面セグメント被膜および第2面セグメント被膜の適当な縁部を食違って位置させる必要がある。換言すれば、カレンダーロールがまず一方の面のセグメント被膜に係合、またはこのセグメント被膜から脱離してから、他方の面のセグメント被膜に係合、またはこのセグメント被膜から脱離し、そしてウェブの破損やカレンダー装置の破損が未然に防止されるように、セグメント被膜縁部にみられる遷移部を平滑化するのに十分な食違い量が本質的に必要である。さらに、この食違い量は、意識的に合致させた従来ウェブ、例えば、1mm程度にみられる通常の振動誤差や食い違い誤差を超える量でなければならない。例えば、ある種のリチウムイオン電池電極の実施態様では、このような破損を防止する食違い量は2mmである。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明を使用すると、両面をセグメント被覆したウェブのカレンダー処理に伴うウェブの破損やカレンダー装置の振動および磨耗を大幅に抑えることが可能になる。本発明の作用効果は、ウェブを強くカレンダー処理する場合に最大になる。両面をセグメント被覆したウェブの場合、対向するセグメント縁部ができるだけ一致させるように、セグメントを一致させることが多い。このような例は、市販の再充電可能な非水系リチウムイオン電池に使用される電極である。これら電極において、セグメント間に被覆されていない部分を導入して、電流通電タブを取り付けることができるようにする。これら電極は、加工時に、実質的にカレンダー処理する。ウェブの一面のみに被膜が存在し、これをカレンダー処理すると、ウェブが大きく歪み凹面化することがわかっている。従って、被膜を実質的にカレンダー処理しようとする場合、両面に被膜を塗布し、相互に対向して合致することが好ましい。さらに、一般的に、電池に配合すべき電氣的に活性な被膜の量を最大とするためには、これら未被覆部分の大きさを最小限に抑えることが好ましい。

【0023】しかし、ウェブ及び／又はカレンダー装置の範囲全体に近い状態でカレンダー処理すると、被覆領域および未被覆領域間の遷移部に問題が生じることがわかっている。カレンダー処理の範囲が広がるに従い、セグメントのカレンダー処理後にロールから負荷が除かれると、カレンダーロールの激しい振動が発生し始める。また、ウェブの破断も発生し始める。これら問題は、被覆セグメントの縁部での被覆厚さが不規則とであると、

さらに悪化する傾向がある。例えば、塗布過程に伴う、厚さが大きくなった小さな突起部が縁部に現われる。

【0024】反対面セグメント被膜の縁部をわずかに食い違わせることによって、縁部における面倒な遷移部に伴う問題を著しく改善できる。通常、問題はまずセグメントの後縁部に発生するが、問題は前縁部にも、また実際には両縁部にも生じる。従って、カレンダー処理による破損を低減するためには、いずれかの縁部か、あるいは両縁部を食い違わせることが有用である。本発明は、リチウムイオン電池電極を製造するために使用するの  
10 特に好適である。以下、リチウムイオン電池電極の設計および製造と、本発明の一つの好ましい実施例とを対象として説明を進めるが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0025】図1は、ウェブへのセグメントの被覆を説明する図である。図1aおよび図1bに示すように、両面をセグメント被覆した電極は、従来の水平型セグメントコーター装置を使用して製造できる。図1aには、金属箔ウェブ1の第1面にセグメント被膜2を塗布する状態を示す。ウェブ1は供給スプール11から装置に連続供給し、巻取りスプール12で巻き取る。被膜2は適当な電極活物質粉末、適当な結合剤、例えば、フルオロポリマーで構成し、場合によってはカーボンブラックなどの導電性希釈剤を配合する。予め、適当な液体担体に結合剤を溶解し、得られた溶液と、これに加えて他の粉末状固体成分を使用して、スラリーを生成する。このスラリーをセグメントコーター14に供給し、走行しているウェブ1にセグメント状にスラリーを均一に塗布する。セグメントの縁部はウェブ方向に対して直交方向（横断方向）にある。オープン15で、担体溶剤を蒸発除去する。  
20 装置全体に支持ローラ13を使用して、特に、一つの支持ローラが塗布スラリーを精密制御するバックアップローラ13aとして作用するセグメントコーター14の下方でウェブを支持する。

【0026】第2面にセグメント被膜を塗布するために、次に、図1bに示すように、第1面被覆ウェブを同じ水平型セグメントコーター装置に再供給する。なお、図1aにおいて巻取りスプール12で得られたウェブが図1bにおける供給スプール11になるが、このためには反転して取り付ければよい。第2面セグメント被膜3を第1面セグメント被膜2に適正に近接して合致した状態で、上記過程を繰り返す。図1bに示した本発明の好適な食違って位置させた場合には、第1面被膜が、xおよびyで示す領域で第2面被膜に重なる。  
40

【0027】カレンダーロール装置を使用して、図2に図解して示すように、両面をセグメント被覆したウェブを次にカレンダー処理する。この装置を使用する際には、間隙を固定、すなわちローラ間の距離を固定したモードを、あるいは力を固定、すなわちローラによってウェブに加える力を固定したモードを適用してもよい。あ  
50

るいは、両モードを組み合わせ適用してもよい。図2には、所望のカレンダー度と一致する固定間隙に間隙17を設定した状態で、一組のカレンダーローラ16を示してある。ウェブ1上の、圧縮されていない第1面セグメント2および第2面セグメント3を間隙17に送り込み、それぞれカレンダー処理セグメント2xおよび3xとして送り出される。図2に示した本発明による好ましい食違って位置させる場合には、両縁部で第1面セグメント被膜が第2面セグメント被膜にわずかに重なっている。すなわち、前縁部2aが前縁部3aに重なり、後縁部2bが後縁部3bに重なる。負荷が非常に大きい場合には、カレンダーロールが若干屈曲する。従って、連続被覆ウェブとは異なり、セグメント被覆ウェブを強くカレンダー処理するために使用する場合には、カレンダーロールには屈曲負荷が反復して作用する。

【0028】間隙17付近の領域に、上部ローラ16aが第2面セグメント被膜後縁部3bxから脱離する状態におけるこのローラ16aの拡大図を示す。この状態では、対応する第1面セグメント被膜後縁部2bxは依然として間隙17にとどまっている。実際には、各ローラ16はウェブやこの図に示す被膜厚さよりもはるかに大きい。従って、上部ローラ16aが、縁部3bxが上部ローラ16aに全く接触しないところでは、第2面セグメント被膜3から完全に脱離することはない。にもかかわらず、作用上は、脱離工程に相当するものが存在することになる。

【0029】図3は、従来および本発明のセグメントを被覆したウェブの側面図である。図3aは従来の両面をセグメント被覆したウェブの側面図である。一方、図3b～図3eは本発明の実施例の側面図である。図3aの場合、第1面被膜および第2面被膜それぞれの前縁部2aおよび3aはわざと一直線に並べられている。また、第1面被膜および第2面被膜それぞれの後縁部2bおよび3bについても同様で、わざと一直線に並べられている。一方、図3bには、後縁部を量xで食い違わせた本発明の一実施例を示す。この実施例は、後縁部でのみウェブの破損が発生する場合に好適である。なお、これらの図の場合いずれも、小さな突起部がセグメント被膜縁部にみられる。このような小さな突起部は、従来の被覆方法に共通して認められるものである。  
40

【0030】図3c、3dおよび3eには、後縁部および前縁部をそれぞれ量xおよびyで食い違わせた実施例を示す。既に説明したように、塗布セグメント被膜の厚さは、ウェブの下面がある種の支持体、例えば、図1bのバックアップローラ13aに直接接触している場合に最も狂いがなくなる。このため、前縁部および後縁部の両方で第1面セグメント被膜を第2面セグメント被膜に重ねるのが一般に有利である。この場合、塗布第2面被膜の全長にわたって第1面被膜の縁部によってウェブの下面を直接支持できる。この点に関しては、図3cの実施  
50

例が好ましい。なお、ウェブのどの面を最初に被覆したかを知らなければ、実施例3cと3dとはほとんど区別がつかない。相違があるとすれば、特に縁部の被膜の精度のみである。

【0031】ウェブの破損および装置の振動を抑制するために食い違わせる被覆セグメント縁部の最適量は、実施した被覆ウェブの特性に依存するものである。この最適量は経験的に決定でき、ここに発明性があるわけではない。厚さが約100 $\mu$ mの、電極活物質の粉末（粒径は10 $\mu$ m程度）の被膜を薄い金属箔ウェブ（厚さが25 $\mu$ m程度）に塗布して構成した、強くカレンダー処理したリチウムイオン電池電極の場合、2mm以上の食違

い量が有効であることがわかった。

【0032】カレンダー処理後、上記のようにして製造したリチウムイオン電池電極は通常の方法で組み立てることができる。例えば、カレンダー処理によって金属箔がいくぶん拡大するので、ウェブの長手方向縁部の小さな部分をスリッターで除去して、汚れのない均一な縁部にする。この後、電極を螺旋状に巻いて、電池用の電気的に活性なジェリーロール体を形成できる。

【0033】本発明を使用すると、カレンダー処理時ウェブの破断および装置の振動／磨耗を抑制できるという直接的な作用効果の外に、全体としてウェブの破損を抑制できるという作用効果もある。このようなウェブの破損が、電池組み立て時や電池の初期使用時における直接的な故障につながるわけではないが、この破損はいつか故障として現われるものである。例えば、消費者による正常な使用後に、電池自体におけるウェブ破断がそうである。

【0034】

【実施例】以下、具体的実施例によって本発明のいくつかの側面を説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。これら具体的実施例では、図1aおよび1bに概略示すように、工業的規模の装置を使用して、金属箔をセグメント被覆し、図2に概略示すように、工業的規模の装置を使用して、カレンダー処理する。

比較例1

全体として上記の記載に従って、工業的規模ロットのリチウムイオン電池用負極を作製した。ウェブとして、厚さが10 $\mu$ mの金属銅箔を使用した。70L相当のスラリーを使用して、ウェブ両面にセグメント被膜を繰り返し塗布した。スラリーは、平均粒径が30 $\mu$ mの黒鉛粉末、カーボンブラック導電性希釈剤および担体溶剤に溶解したフルオロポリマー結合剤の混合物で形成した。塗布した各セグメント被膜については、長さを50cm、厚さを100 $\mu$ mとした。また、電極の全厚さは200 $\mu$ mとした。各面のセグメントの前縁部および後縁部は従来と同様にして一直線上に形成した。すなわち、できるだけ合致するようにした。ここでは、面对面の縁部の合致は1mm以内に維持した。

【0035】セグメント被膜の縁部に微小な突起部が認められた。これらのうち最も大きなものは、第1面被膜の塗布時に被膜が途切れたところに現われていた。同じではあるが、大きさが小さい突起部は、第2面被膜の塗布時に被膜が途切れたところに現われていた。第2面被膜縁部は、第2面を被覆するときにバックングローラに接触する、下面となる第1面被膜の存在によっていくぶん緩衝されるものものと考えられる。これら突起部の幅、すなわちウェブ方向に対して平行な幅は2mm程度で、突起部によって増えた厚さは10 $\mu$ m程度であった。

【0036】第2面被膜塗布後、電極の全体厚さが130 $\mu$ m（約32%の多孔率に相当）になるまで、セグメント被膜を強くカレンダー処理した。ウェブ走行速度は約5m/分とした。カレンダー処理全体を通じて、激しい装置振動およびノッキングが認められた。カレンダーロール間隙にセグメント被膜の後縁部が進入したときに、銅箔ウェブが4度破断したので、ウェブ走行を一時中断した。このように、ウェブ走行の再設定／再開が必要であった。

【0037】実施例1

比較例1と同様にして、工業規模ロットの負極を作製した。ただし、図2および図3cの好適な実施例に示すように、本発明に従ってセグメント被膜を塗布した。ここでは、前縁部および後縁部の両者で面对面の縁部の合致の食違い量を約2mmに維持した。第2被膜塗布後、電極全体の厚さが比較例1と同じになるように、セグメント被膜を強くカレンダー処理した。カレンダー処理の全体を通じて、装置振動およびノッキングが著しく減少した。銅箔ウェブは一度も破断しなかった。ウェブがきわめて順調に走行したので、走行時にウェブ走行速度が高くなった。すなわち、ウェブ走行速度は6m/分から8.5m/分に変化した。

【0038】比較例2

全体として上記の記載に従って、工業的規模ロットのリチウムイオン電池用正極を作成した。ウェブとして、厚さが20 $\mu$ mの金属Al箔を使用した。70L相当のスラリーを使用して、ウェブ両面にセグメント被膜を繰り返し塗布した。スラリーは、平均粒径が30 $\mu$ mのスピンネル構造型リチウムマンガ氧化物粉末、カーボンブラック導電性希釈剤および担体溶剤に溶解したフルオロポリマー結合剤の混合物で形成した。塗布した各セグメント被膜については、長さを50cm、厚さを150 $\mu$ mとした。また、電極全厚は300 $\mu$ mとした。各面のセグメントの前縁部および後縁部は従来と同様にして一直線上に形成した。すなわち、できるだけ一致するようにした。ここでは、面对面の縁部の合致は1mm以内に維持した。

【0039】第2面被膜塗布後、電極全厚が190 $\mu$ m（約25%の多孔率に相当）になるまで、セグメント被

膜を強くカレンダー処理した。ウェブ走行速度は3 m/分から6.5 m/分に変化した。カレンダー処理全体を通じて、激しい装置振動およびノッキングが認められたが、アルミニウム箔ウェブは走行中破断しなかった。この強くカレンダー処理した正極ウェブを使用して、リチウムイオン電池用のいくつかのジェリーロール体を螺旋巻きした。これらジェリーロール螺旋巻き体中のアルミニウムウェブにいくつかの破断が認められた。

#### 【0040】実施例2

比較例2と同様に、工業規模ロットの正極を作製した。ただし、図2および図3cの好適な実施例に示すように、本発明に従ってセグメント被膜を塗布した。ここでも同様に、前縁部および後縁部の両者で面対面の縁部の合致の食違い量を2 mmに維持した。第2被膜塗布後、電極全厚が比較例2と同じになるように、セグメント被膜を強くカレンダー処理した。カレンダー処理の全体を通じて、装置振動およびノッキングが著しく減少した。同様に、アルミニウム箔ウェブは一度も破断しなかった。実施例1と同様に、ウェブ走行時にウェブ速度を高くすることができた。すなわち、振動およびノッキングは依然として著しく減少した。ここでも同様に、ウェブ速度は6 m/分から8.5 m/分に変化した。

【0041】この強くカレンダー処理した正極ウェブを使用して、リチウムイオン電池用のいくつかのジェリーロール体を螺旋巻きした。これらジェリーロール螺旋巻き体中のアルミニウムウェブにいくつかの破断が認められた。上記実施例では、本発明を使用することにより、一貫してカレンダー装置のノッキングおよび振動が減少する。さらに、本発明を使用すると、負極走行時のウェブ破断回数が明らかに減少する。当業者ならば、これがウェブ破損が全体として減少することを意味することを理解できるはずである。

【0042】さらに、当業者ならば、上記実施例以外にも、多くの実施例が本発明の範囲内で可能であることを\*

\*理解できるはずである。例えば、両面が同時に被覆されるようにセグメント被覆を塗布するために他の手段を使用することも可能である。また、原理的には、本発明はリチウムイオン電池電極に制限されるものではない。従って、本発明の範囲は特許請求の範囲によって解釈すべきである。

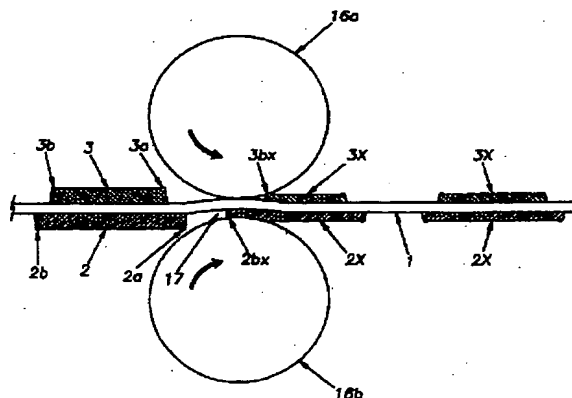
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】水平セグメントコーター装置を使用した本発明のセグメントの塗布を説明する図であり、図1aは、第1面にセグメント被膜を塗布したウェブの側面図であり、図1bは、第二面にセグメント被膜を塗布したウェブを説明するであり、本発明の好適な実施態様に従って、第2面セグメント被膜は第1面と食違っている。

【図2】図2は、本発明に従ってカレンダー処理した、図1bの両面をセグメント被覆したウェブを示す側面図である。

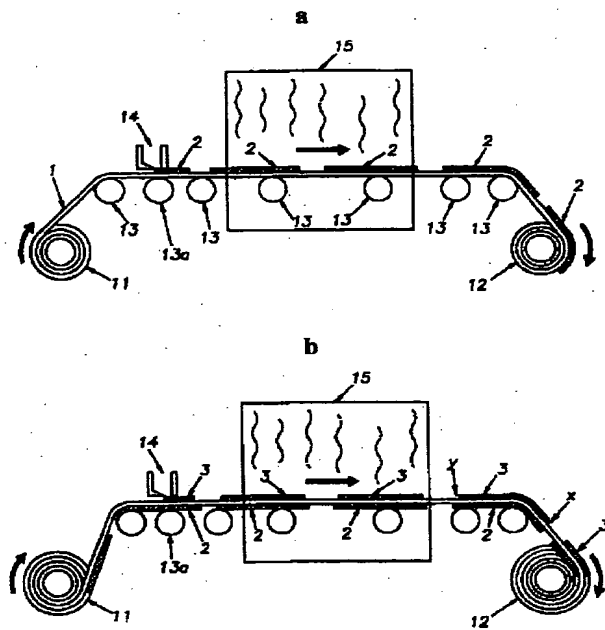
【図3】図3は、カレンダー処理した両面をセグメント被覆したリチウムイオン電池電極におけるセグメント被膜の両面の整合状態を示す側面図である。図3aは、従来例である。図3bは、セグメントの後縁部のみが食違った電極で構成した本発明の一実施例の側面図である。図3cは、セグメントの前縁部および後縁部の両者を食違った電極で構成した本発明の好ましい一実施例の側面図である。図3dは、本質的には、両縁部で第2面セグメント被膜が第1面セグメント被膜と重なっている図3cの反転図である。被覆時、この構成は本発明に有効であるが、膜厚を最高度に精密に制御するには向いていない。図3eは、セグメントの前縁部および後縁部の両者を食違った電極で構成した本発明の別な実施例の側面図である。ここでは、一方の縁部で第1面のセグメント被膜が第2面のセグメント被膜に重なり、そして他方の縁部で第2面のセグメント被膜が第1面のセグメント被膜に重なっている。

【図2】

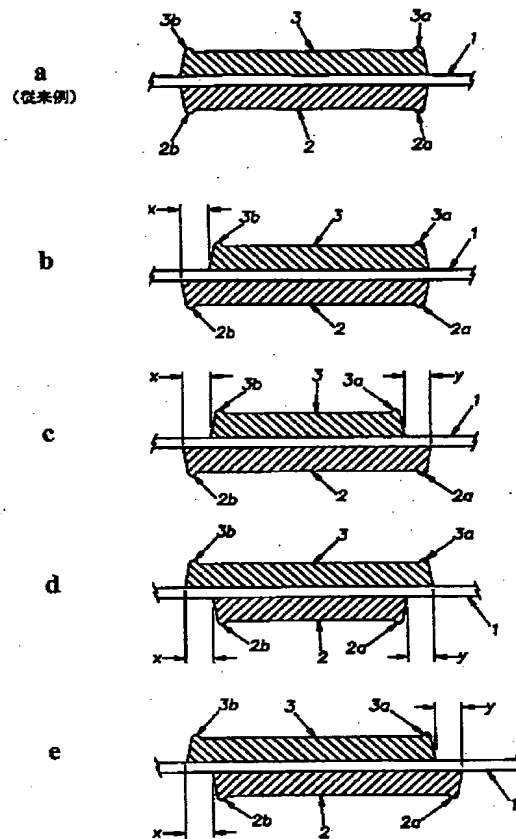




【図1】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 アレキサンダー マンーチュング レウ  
 グ  
 カナダ ブリティッシュコロンビア州 バ  
 ンクーバー イースト58アベニュー 3150  
 # 37